

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representation of  
The original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

**Diene rubber composition based on alumina as reinforcing filler and its use for the manufacture of a tire**

Patent Number: ☐ [US5900449](#)  
Publication date: 1999-05-04  
Inventor(s): CUSTODERO EMMANUEL (FR); TARDIVAT JEAN-CLAUDE (FR)  
Applicant(s):: MICHELIN & CIE (FR)  
Requested Patent: ☐ [EP0810258](#)  
Application Number: US19970862830 19970523  
Priority Number(s): FR19960006698 19960528  
IPC Classification: C08K3/18  
EC Classification: [B60C1/00H](#), [C08K3/22](#)  
Equivalents: BR9703318, CA2207458, CN1168392, ☐ [FR2749313](#), ☐ [JP10053003](#)

---

**Abstract**

---

A rubber composition based on at least one diene elastomer, including, as reinforcing filler, alumina which has a BET surface ranging from 30 to 400 m<sup>2</sup>/g, a mean particle size smaller than or equal to 500 nm, a high proportion of Al-OH surface reactive functional groups, a high dispersibility and a coupling agent present in a quantity, expressed in moles per square meter of alumina, ranging from 10<sup>-7</sup> to 10<sup>-5</sup>, particularly suitable for the manufacture of tires.

---

Data supplied from the esp@cenet database - I2

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

**EP 0 810 258 A1**

(12)

**DEMANDE DE BREVET EUROPEEN**

(43) Date de publication:  
03.12.1997 Bulletin 1997/49

(51) Int. Cl.<sup>6</sup>: **C08K 3/22**, B60C 1/00,  
C08L 21/00

(21) Numéro de dépôt: 97107921.5

(22) Date de dépôt: 15.05.1997

(84) Etats contractants désignés:  
BE DE ES FR GB IT

(30) Priorité: 28.05.1996 FR 9606698

(71) Demandeur:  
COMPAGNIE GENERALE DES  
ETABLISSEMENTS  
MICHELIN - MICHELIN & CIE  
63040 Clermont-Ferrand Cédex (FR)

(72) Inventeurs:  
• Custodero, Emmanuel  
63400 Chamalieres (FR)  
• Tardivat, Jean-Claude  
63000 Clermont-Ferrand (FR)

(74) Mandataire: Hiebel, Robert  
Michelin & Cie,  
Service SGD/LG/PI Ladoux  
63040 Clermont-Ferrand Cedex 01 (FR)

(54) **Composition de caoutchouc diénique à base d'alumine en tant que charge renforçante et son utilisation pour la fabrication d'enveloppes de pneumatiques**

(57) Composition de caoutchouc à base d'au moins un élastomère diénique, comprenant à titre de charge renforçante de l'alumine ayant une surface BET allant de 30 à 400m<sup>2</sup>/g, une taille moyenne de particules inférieure ou égale à 500 nm, un taux élevé de fonctions réactives de surface Al-OH, une dispersibilité élevée et un agent de couplage présent en une quantité exprimée en moles par mètre carré d'alumine allant de 10<sup>-7</sup> à 10<sup>-5</sup>, particulièrement appropriée pour la fabrication d'enveloppes de pneumatiques.

**P 0 810 258 A1**

## Description

La présente invention a pour objet une composition de caoutchouc diénique comportant, de préférence à titre majoritaire, de l'alumine en tant que charge renforçante qui est utilisable pour la fabrication d'enveloppes de pneumatiques.

De façon à réduire la consommation de carburant et les nuisances émises par les véhicules à moteur, des efforts importants ont été réalisés par les concepteurs de pneumatiques afin d'obtenir des pneumatiques présentant à la fois une très faible résistance au roulement, une adhérence améliorée tant sur sol sec que sur sol humide ou enneigé et une très bonne résistance à l'usure.

De nombreuses solutions ont été proposées pour abaisser la résistance au roulement et améliorer l'adhérence des pneumatiques, mais celles-ci se traduisent en général par une déchéance très importante de la résistance à l'usure. En effet, il est bien connu de l'homme de l'art que l'incorporation de charges blanches conventionnelles comme la silice, l'alumine, la bentonite, l'argile, le kaolin, la craie, l'oxyde de titane, le talc etc. dans des compositions de caoutchouc utilisées dans la fabrication de pneumatiques et notamment de bandes de roulement, se traduit certes par un abaissement de la résistance au roulement et par une amélioration de l'adhérence sur sol mouillé, enneigé ou verglacé, mais aussi par une déchéance inacceptable de la résistance à l'usure.

Une solution efficace à ce problème a été décrite dans la demande de brevet EP-A-0 501 227 qui divulgue une composition de caoutchouc diénique vulcanisable au soufre obtenue par travail thermomécanique d'un copolymère de diène conjugué et d'un composé vinylique aromatique préparé par polymérisation en solution avec 30 à 150 parties en poids pour 100 parties d'élastomère d'une silice précipitée particulièrement hautement dispersible.

D'autres compositions possédant un tel excellent compromis entre plusieurs propriétés contradictoires présenteraient un intérêt majeur pour les fabricants de pneumatiques qui disposeraient ainsi de différents modes d'action. En outre, l'amélioration de la résistance à l'usure ainsi obtenue pourrait éventuellement être convertie en abaissement de la résistance au roulement en diminuant l'épaisseur de la bande de roulement. Il serait ainsi envisageable de confectionner des pneumatiques présentant une durée de vie inchangée, mais plus légers et donc moins consommateurs d'énergie.

Il a été découvert de manière surprenante et inattendue que la mise en oeuvre d'une alumine particulière, connue en soi, permet de permettre d'obtenir une composition de caoutchouc utilisable pour la fabrication de pneumatiques et présentant substantiellement les propriétés avantageuses des compositions à base de silice décrites dans la demande de brevet EP-A-0 501 227.

La présente invention a pour objet une composition de caoutchouc vulcanisable au soufre à base d'un ou plusieurs élastomère(s) diénique(s) comportant à titre de charge renforçante une alumine présentant une surface BET allant de 30 à 400 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>, un taux élevé de fonctions réactives de surface Al-OH, une taille moyenne de particules après désagglomération aux ultrasons inférieure ou égale à 500 nm, une dispersibilité élevée, et de 10<sup>-7</sup> à 10<sup>-5</sup> moles/m<sup>2</sup> d'alumine d'un agent de couplage possédait une fonctionnalité capable de se fixer à la surface de l'alumine et une autre capable de réagir sur les chaînes élastomères.

L'invention a en outre pour objet des bandes de roulement et des pneumatiques possédant un excellent compromis de propriétés contradictoires, à savoir une faible résistance au roulement, une bonne résistance à l'usure et une adhérence améliorée tant sur sol sec que sur sol mouillé ou enneigé.

La composition conforme à l'invention est particulièrement adaptée à la confection de bandes de roulement de pneumatiques destinés à équiper des véhicules de tourisme, camionnette, deux roues et poids-lourds, avions, engins de génie civil, agricole, manutention.

Les bandes de roulement comportant la composition conforme à l'invention peuvent être utilisées lors de la fabrication de pneumatiques neufs ou pour le rechapage des pneumatiques usagés. Cette composition est également une solution intéressante pour les autres parties du pneumatique en particulier l'armature de sommet d'un pneu à carcasse radiale, les bourrelets, notamment en tant que gomme de bourrage triangle, ou les flancs du pneumatique en raison de ses bonnes propriétés hystérétiques.

La composition de caoutchouc conforme à l'invention confère à une bande de roulement non seulement les propriétés habituelles des charges blanches, c'est-à-dire une faible résistance au roulement et une adhérence améliorée sur sol sec, humide ou enneigé, mais également une résistance à l'usure plus élevée que celle des mélanges à noir de carbone et sensiblement égale à celle obtenue avec une silice renforçante hautement dispersible présentant une même proportion volumique de charge.

L'alumine utilisable comme charge renforçante dans la composition conforme à l'invention est toute alumine qui présente une surface BET allant de 30 à 400 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>, et à titre préférentiel de 80 à 250 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>, un taux élevé de fonctions réactives de surface Al-OH, comme par exemple dans les aluminés de type  $\gamma$ ,  $\delta$  ou  $\theta$ , et préférentiellement de type  $\gamma$ , une taille moyenne de particules (le terme particule étant pris dans son sens générique) déterminée après désagglomération aux ultrasons, à l'aide d'un sonificateur VIBRACELL BIOBLOCK (600W) équipé d'une sonde de 1/2 pouce de diamètre, par sédimentation centrifuge inférieure ou égale à 500 nm, préférentiellement inférieure à 200 nm, et une dispersibilité élevée, c'est-à-dire suffisante pour que peu d'agrégats supérieurs à quelques microns soient observés par

réflexion en microscopie optique sur une coupe de mélange caoutchouteux. L'alumine particulière sélectionnée est utilisée à raison de 20 à 300 parties en poids pour cent parties en poids d'élastomère et peut être utilisée seule ou en présence d'autres charges renforçantes comme par exemple le noir de carbone ou une silice renforçante ou toute autre charge. L'amélioration des propriétés est d'autant plus importante que la proportion de l'alumine particulière est élevée par rapport aux autres charges éventuellement présentes. A titre préférentiel, l'alumine est utilisée dans une proportion majoritaire par rapport aux autres charges; l'amélioration des performances étant optimale lorsque l'alumine particulière constitue la totalité de la charge. A titre d'alumine particulière utilisable dans la composition conforme à l'invention convient par exemple l'alumine CR 125 commercialisée par la société Baikowski. La mesure de surface BET est effectuée selon la méthode de BRUNAUER-EMMET-TELLER décrite dans (« The Journal of the American Society ») Vol. 60. page 309, février 1938 et correspondant à la norme NFT 45007 (novembre 1987). Lorsque la taille des particules d'alumine est supérieure à 500nm, l'activité renforçante de l'alumine est très fortement dégradée.

L'agent de couplage peut être tout agent de couplage connu dans le domaine du renforcement par la silice, et préférentiellement le bis(triéthoxysilylpropyl)tétrasilfure ou Si69 commercialisé par la Société Degussa. La quantité d'agent de liaison par rapport à la quantité d'alumine est comprise entre  $10^{-7}$  à  $10^{-5}$  moles/m<sup>2</sup> d'alumine, ces deux limites étant incluses et préférentiellement de l'ordre de  $10^{-6}$  moles/m<sup>2</sup> d'alumine.

A titre d'élastomères diéniques susceptibles d'être mis en oeuvre dans la composition conforme à l'invention on entend le caoutchouc naturel, tout homopolymère obtenu par polymérisation d'un monomère diène conjugué ayant de 4 à 12 atomes de carbone, tout copolymère binaire obtenu par copolymérisation d'un ou plusieurs diènes conjugués entre eux ou avec un ou plusieurs composés vinyle aromatique ayant de 8 à 20 atomes de carbone ou avec un ou plusieurs monomères non aromatiques tel(s) que la vinylpyridine, l'acrylonitrile, le méthacrylonitrile, le méthylmethacrylonitrile, l'isobutylène, tout copolymère tertiaire obtenu par copolymérisation d'éthylène, d'une  $\alpha$ -oléfine ayant 3 à 6 atomes de carbone avec un monomère diène non conjugué ayant de 6 à 12 atomes de carbone, comme par exemple les élastomères obtenus à partir d'éthylène, de propylène avec un monomère diène non conjugué du type précité tel que notamment l'hexadiène-1,4, l'éthylidène norbornène, le dicyclopentadiène. A titre de diènes conjugués conviennent notamment le butadiène-1,3, le 2-méthyl-1,3-butadiène, les 2,3-di(alcoyle en C<sub>1</sub> à C<sub>5</sub>)-1,3-butadiène tels que par exemple le 2,3-diméthyl-1,3-butadiène, 2,3-diéthyl-1,3-butadiène, 2-méthyl-3-éthyl-1,3-butadiène, le 2-méthyl-3-isopropyl-1,3-butadiène, le phényl-1,3-butadiène, le 1,3-pentadiène, le 2,4-hexadiène, etc...

A titre de composés vinyle aromatique conviennent notamment le styrène, l'ortho-, méta-, paraméthylstyrène, le mélange commercial (« vinyle-toluène »), le paratertiobutyl-styrène, les méthoxy-styrènes, les chloro-styrènes, le vinyle mésitylène, le divinyle benzène, le vinyle naphthalène, etc...

Les copolymères peuvent contenir entre 99 % et 20 % en poids d'unités diéniques et de 1 % à 80 % en poids d'unités vinyle aromatiques ou de monomère(s) non aromatique(s). Les polymères peuvent avoir toute microstructure qui est fonction des conditions de polymérisation utilisées, notamment de la présence ou non d'un agent modifiant et/ou randomisant et des quantités d'agent modifiant et/ou randomisant employées. Les polymères peuvent être à blocs, statistiques, séquencés, microséquencés. etc... et être préparés en émulsion ou en solution. Ils peuvent bien sûr être entièrement ou partiellement fonctionnalisés ou être couplés ou étoilés.

A titre préférentiel conviennent les polybutadiènes et en particulier ceux ayant une teneur en unités-1,2 comprise entre 4 % et 80 % et ceux ayant une teneur en unités cis-1,4 supérieure à 90 %, les polyisoprènes, et en particulier le 3,4-polyisoprène, les copolymères de butadiène-styrène et en particulier ceux préparés en solution ayant une teneur en styrène comprise entre 5 et 50 % en poids et plus particulièrement entre 20 % et 40 % en poids, une teneur en unités - 1,2 de la partie butadiénique comprise entre 4 % et 65 % et plus particulièrement entre 55 % et 65 %, une teneur en unités trans-1,4 comprise entre 15 % et 80 % et plus particulièrement entre 20 % et 25 % et ayant une température de transition vitreuse comprise entre -20°C et -30°C. Dans le cas de copolymères de butadiène-styrène-isoprène conviennent ceux ayant une teneur en styrène comprise entre 5 et 50 % en poids et plus particulièrement comprise entre 10 % et 40 %, une teneur en isoprène comprise entre 15 % et 60 % en poids et plus particulièrement comprise entre 20 % et 50 % en poids, une teneur en butadiène comprise entre 5 et 50 % et plus particulièrement comprise entre 20 % et 40 % en poids, une teneur en unités-1,2 de la partie butadiénique comprise entre 4 % et 85 %, une teneur en unités trans-1,4 de la partie butadiénique comprise entre 6 % et 80 %, une teneur en unités-1,2 plus 3,4 de la partie isoprénique compris entre 5 % et 70 % et une teneur en unités trans-1,4 de la partie isoprénique comprise entre 10 % et 50 %.

A un degré préférentiel moindre, conviennent également les caoutchoucs butyle halogénés et en particulier chlorés ou bromés. Ces élastomères sont préparés selon les procédés décrits dans la littérature et connus de l'homme de l'art.

La composition conforme à l'invention contient également les autres constituants et additifs habituellement utilisés dans des mélanges de caoutchouc comme des plastifiants, pigments, antioxydants, du soufre, des accélérateurs de vulcanisation, des huiles d'extension paraffiniques, naphthéniques ou aromatiques si l'on désire la présence d'une huile d'extension, un agent de renforcement tel qu'un silane, etc...

La composition conforme à l'invention peut être utilisée seule ou en couplage avec toute autre composition de caoutchouc notamment celles utilisées pour la fabrication des pneumatiques.

L'invention est illustrée à titre non limitatif par les exemples suivants où les propriétés finales de la composition sont exprimées d'une part sous la forme de propriétés physiques (Exemples 1 et 3) et d'autre part sous la forme de proprié-

tés de pneumatiques à carcasse radiale de dimension 175/70 R13 conventionnellement fabriqués et en tous points identiques hormis la composition de caoutchouc constitutive de la bande de roulement (Exemple 2). Les différentes propriétés sont évaluées comme suit :

les mesures sont effectuées comme indiqué ci-dessous et il est attribué la valeur de référence 100 aux valeurs mesurées pour la composition témoin (1) (sauf pour la résistance à l'usure) tandis que les valeurs mesurées pour la composition témoin (2) et la composition conforme à l'invention sont établies par rapport à la valeur de référence.

- Adhérence sur sol enneigé : détermination du comportement et de la performance de pneus sur différents états de neige rencontrés en circulation routière hivernale.
- Adhérence sur sol humide : détermination de la durée mise par un véhicule de tourisme pour parcourir une trajet arrosé comportant différentes compositions de revêtement routiers présentant des lignes droites et des courbes.
- Résistance au roulement : mesurée sur volant selon la norme SAE J 12 69 de juin 1980. Une valeur supérieure à celle du témoin arbitrairement fixée à 100 indique une diminution de la résistance au roulement.
- Durée de vie sur usure : déterminée par le kilométrage parcouru jusqu'à ce que l'usure atteigne les témoins d'usure disposés dans les rainures. Une valeur supérieure à la référence 94 exprime une amélioration de la résistance à l'usure.
- Modules d'allongement à 300 % et 100 % : mesures effectuées selon la norme ISO 37. Une valeur supérieure à la référence 100 exprime une amélioration.

Allongement à la rupture Scott	) Une valeur inférieure à la
mesuré à 100 °C	) référence 100 exprime une
Force rupture mesurée en MPa	) diminution.

- Perte hystérétique : mesurée par rebond à 60°C ⇒ une valeur inférieure à la référence indique une amélioration.
- Propriétés dynamiques :  
Mesures en fonction de la déformation : effectuées à 10 Hertz avec une déformation crête-crête allant de 0,15 % à 50 %. La non linéarité exprimée est la différence de module de cisaillement entre 0,15 % et 50 % de déformation en MPa. L'hystérèse est exprimée par la mesure de  $\tan(\delta)$  à 7 % de déformation. Une valeur inférieure à la référence 100 indique une amélioration.

### Exemple 1

Dans cet exemple une composition chargée à l'alumine est comparée avec deux compositions témoins : le témoin ① est une composition classique à base de noir de carbone, le témoin ② est une composition à base de silice. Dans ces compositions, toutes les parties sont exprimées en poids pour cent parties d'élastomère :

TABLEAU I

	Composition selon l'invention	Témoïn ①	Témoïn ②
SBR(xx)	100	100	100
Alumine Baikowski CR125 (x)	90	-	-
Noir de carbone N234	-	45	-
Silice Z1165*	-	-	50
Agent de couplage Si69	4	-	4
Acide stéarique	2.5	2.5	2.5
Oxyde de Zinc	2.5	2.5	2.5
Antioxydant (a)	1.9	1.9	1.9
Paraffine (b)	1.5	1.5	1.5
Soufre	1	1	1
Sulfénamide (c)	2	2	2
Diphénylguanidine	1.5	1.5	1.5

(xx) SBR solution ayant une teneur en styrène de 26 %, une teneur en liaisons-1,2 de 26 % une teneur en liaisons trans-1,4 de 50 %.

(x) alumine CR 125 commercialisée par la Société Bailowski Chimie - France BET = 105 m<sup>2</sup>/g - densité = 3,67 g/cm<sup>3</sup> - phase cristalline  $\gamma > 96$  %.

(\*) silice hautement dispersible commercialisée par la société Rhône-Poulenc.

(a) : antioxydant : N-(1,3-diméthyl-butyl)-N'-phényl-p-phénylènediamine.

(b) : paraffine : mélange de cires macro et microcristallines.

(c) : sulfénamide : N-cyclohexyl-2-benzothiazyl sulfénamide.

Chaque composition est réalisée par un travail thermo-mécanique des élastomères diéniques dans un mélangeur interne en deux étapes qui durent respectivement 5 et 4 minutes, pour une vitesse moyenne des palettes de 45 tours/par minute jusqu'à atteindre une température maximale de tombée identique de 160°C et suivies d'une étape de finition effectuée à 30°C sur un mélangeur externe. La vulcanisation des compositions est adaptée aux cinétiques de vulcanisation de chaque mélange.

Les propriétés physiques des mélanges sont consignées dans le tableau II :

TABLEAU II

Propriétés à l'état vulcanisé	Composition selon l'invention	Témoïn ①	Témoïn ②
Module 100%	120	100	100
Module 300%	103	100	87
Force rupture Scott	99	100	96
Allongement rupture Scott	99	100	99
Perte hystérétique	80	100	85
$\Delta G$ à 23°C	75	100	89
tan ( $\delta$ ) à 23°C	74	100	80

On constate que la résistance mécanique de la composition conforme à l'invention est substantiellement proche

de celle des compositions témoins, ce qui est favorable en matière de résistance à l'usure d'un pneumatique muni d'une bande de roulement constituée par une telle composition tandis qu'elle exhibe des propriétés hystérétiques améliorées par rapport à celles des compositions témoins, ce qui est favorable pour diminuer la résistance au roulement d'un pneumatique muni d'une bande de roulement constituée par une telle composition et pour constituer une solle couche de bande de roulement ou une gomme de bourrage tringle d'un bourrelet de pneumatique ou encore une gomme de flanc ou d'accrochage sur la jante.

### Exemple 2

Dans cet exemple un pneumatique muni d'une bande de roulement constituée d'une composition conforme à l'invention est comparé à deux pneumatiques munis d'une bande de roulement différente conforme à l'art antérieur. La bande de roulement du témoin ① est élaborée avec une composition à base de noir de carbone, celle du témoin ② est à base d'une silice. Comme dans l'exemple précédent, toutes les parties de la composition sont exprimées en masse pour cent parties d'élastomère.

TABLEAU III

	Composition selon l'invention	Témoin ①	Témoin ②
SBR/PB (xx)	100	100	100
Alumine Baikowski CR125	90	-	-
Noir de carbone N234	-	45	-
Silice Z1165	-	-	50
Agent de couplage Si69	4	-	4
Acide stéarique	1	1	1
Oxyde de zinc	2.5	2.5	2.5
Antioxydant	2	2	2
Paraffine	1.5	1.5	1.5
Soufre	1.35	1.4	1.35
Sulfénamide	1.7	1.4	1.7
Diphénylguanidine	1.5	-	1.5

PB: polybutadiène ayant 93 % de liaisons cis-1,4.

(xx) SBR solution ayant une teneur en styrène de 26 %, une teneur en liaisons trans-1,4 de 22 %, en liaisons-1,2 de 60 % et une Tg de -25 °C et soumis à un étoilage avec du diéthylène glycol, selon le procédé décrit dans le brevet français FR-B-2 295 972.

Les autres constituants sont identiques à ceux utilisés dans l'exemple 1.

Les compositions sont mises en oeuvre comme dans l'exemple 1 avant d'être utilisées pour la fabrication des pneumatiques.

Les résultats sont consignés dans le tableau IV.



TABLEAU IV

Propriétés	Pneumatique selon l'invention	Témoin ①	Témoin ②
Adhérence sur sol humide	102	100	103
Adhérence sur sol enneigé	105	100	104
Résistance au roulement	120	100	115
Durée de vie sur usure	105	94	102

On constate que le pneumatique ayant une bande de roulement conforme à l'invention possède un niveau de compromis entre des propriétés très contradictoires sensiblement égal voire légèrement supérieur à celui obtenu avec le pneumatique témoin comprenant la silice hautement dispersible à titre de charge renforçante.

### Exemple 3

Dans cet exemple deux compositions chargées avec des aluminés conformes à l'invention A125 et D65CR (Baikowski) sont comparées aux compositions témoin suivantes :

- alumine non conforme à l'invention CR30 (Baikowski (témoin ③))
- noir de carbone N234 de référence (témoin ④)

TABLEAU V

	Compositions selon l'invention		Témoin ③	Témoin ④
SBR (xx)	100	100	100	100
Alumine A125	100	-	-	-
Alumine D65CR	-	100	-	-
Alumine CR30	-	-	108	-
Noir de carbone N234	-	-	-	50
Agent de couplage Si69	3.5	2.2	2.0	-
Acide stéarique	2.5	2.5	2.5	2.5
Oxyde de zinc	2.5	2.5	2.5	2.5
Antioxydant (a)	1.9	1.9	1.9	1.9
Soufre	1	1	1	1
Sulfénamide (c)	2	2	2	2
Diphénylguanidine	2	1.21	1	-

(xx), (a) et (c) : constituants identiques à ceux utilisés dans l'exemple 1.

Alumine A125 commercialisée par la société Baikowski (Annecy) France, BET = 106 m<sup>2</sup>/g, densité 3.7 g/cm<sup>3</sup>, phase cristalline principale  $\gamma$ .

Alumine D65 CR commercialisée par la société Baikowski : BET = 63 m<sup>2</sup>/g, densité 3.7 g/cm<sup>3</sup>, phase cristalline principale  $\delta$  avec présence de  $\gamma$  et  $\theta$ .

Alumine CR30 commercialisée par la société Baikowski (Annecy) BET = 26 m<sup>2</sup>/g, densité 3.98 g/cm<sup>3</sup>, phase cristal-

line principale  $\alpha$ .

Les compositions sont mises en oeuvre comme dans l'exemple 1. La cuisson des compositions est adaptée aux cinétiques de vulcanisation de chaque mélange. Les propriétés physiques des mélanges sont consignées dans le tableau VI.

TABLEAU VI

Propriétés à l'état vulcanisé	Compositions selon l'invention		Témoin ③	Témoin ④
	A 125	D65CR	CR30	N234
Module 100 %	187	80	94	100
Module 300 %	147	76	62	100
Force rupture Scott	107	99	39	100

On constate que la résistance mécanique exprimée par la force rupture des compositions conformes à l'invention est sensiblement identique ou supérieure à la composition témoin à base de noir de carbone alors que la composition témoin ③ non conforme à l'invention présente des propriétés rupture en net recul, ce qui est très défavorable en matière de résistance à l'usure d'un pneumatique.

#### Exemple 4

Dans cet exemple, une alumine est préparée au laboratoire selon le procédé suivant :

- dissolution de 94.5 g de  $Al_2(SO_4)_3$ , 16  $H_2O$  (commercialisé par la société Fluka, pureté > 98 %) dans 350 g d'eau déminéralisée dans un réacteur d'un litre thermostaté à 35°C et agité à 400 tours.min<sup>-1</sup>.
- mise en suspension de 72 g de  $(NH_4)_2CO_3$  dans 150 g d'eau déminéralisée et ajout dans le réacteur à un débit de 480 cm<sup>3</sup>.min<sup>-1</sup>. La réaction est instantanée et produit un précipité blanc ; l'agitation est maintenue pendant 45 min.
- le précipité est ensuite filtré et lavé à l'eau déminéralisée avant d'être séché dans des conditions douces.
- l'alumine ( $\approx$  15g) est obtenue par calcination du précipité (3h à 800°C sous air).

L'alumine obtenue a une densité de 2.9 g.cm<sup>-3</sup>, une surface spécifique BET de 240 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup> et une taille moyenne d'objet après désagglomération de 120 nm.

Cette alumine est comparée aux compositions témoin suivantes :

⑤ Noir de carbone N234 de référence

⑥ Silice Rhône-Poulenc Z1165

TABLEAU VII

	Composition selon l'invention	Témoin ⑤	Témoin ⑥
SBR(xx)	100	100	100
Alumine selon préparation	80.8	-	-
Noir de carbone N234	-	50	-
Silice Z1165*	-	-	58.3
Agent de couplage Si69	9.7	-	4.7
Acide stéarique	2	2	2
Oxyde de zinc	2.5	2.5	2.5
Antioxydant (a)	1.9	1.9	1.9
Soufre	1.5	1.5	1.5
Sulfénamide (c)	2.5	2.5	2.5
Diphénylguanidine	-	1.2	2.4

(xx), (a) et (c) constituants identiques à ceux utilisés dans l'exemple 1.

Les compositions sont mises en oeuvre comme dans l'exemple 1. La cuisson des compositions est adaptée aux cinétiques de vulcanisation de chaque mélange. Les propriétés physiques des mélanges sont consignées dans le tableau VIII.

TABLEAU VIII

	Composition selon l'invention	Témoin ⑤	Témoin ⑥
Module 100 %	135	100	102
Force rupture Scott	97	100	102

On constate que les propriétés mécaniques de la composition conforme à l'invention sont sensiblement identiques ou supérieures à celles des compositions témoins à base de noir de carbone ou de silice.

#### Revendications

- Composition de caoutchouc à base d'un ou plusieurs élastomère(s) diénique(s) comprenant de l'alumine et un agent de couplage, caractérisée en ce que l'alumine est utilisée à titre de charge renforçante, possède une surface BET allant de 30 à 400 m<sup>2</sup>/g, une taille moyenne de particules après désagglomération aux ultrasons inférieure ou égale à 500 nm, un taux élevé de fonctions réactives de surface Al-OH, une dispersibilité élevée et en ce que la quantité d'agent de couplage exprimée en moles par mètre carré d'alumine est comprise entre 10<sup>-7</sup> et 10<sup>-5</sup> ces deux valeurs étant incluses.
- Composition selon la revendication 1, caractérisée en ce que l'alumine est présente à raison de 20 à 300 parties en poids pour 100 parties en poids d'élastomère.
- Composition selon la revendication 2, caractérisée en ce que la surface BET de l'alumine va de 80 à 250 m<sup>2</sup> g.
- Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisée en ce que la taille moyenne de particules d'alumine est égale ou inférieure à 200 nm.

5. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisée en ce que la quantité d'agent de couplage est préférentiellement d'environ  $10^{-6}$  moles/m<sup>2</sup> d'alumine.
- 5 6. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisée en ce que l'alumine représente au moins 50 % de la charge renforçante.
7. Composition selon la revendication 6, caractérisée en ce que l'alumine représente la totalité de la charge renforçante
- 10 8. Composition selon la revendication 6, caractérisée en ce qu'elle comprend, outre l'alumine, de la silice, de préférence hautement dispersible, à titre de charge renforçante.
9. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, caractérisée en ce que le ou les élastomère(s) diénique(s) est/sont choisi(s) parmi le caoutchouc naturel, les homopolymères de diènes conjugués, les copolymères de diènes conjugués entre eux ou avec un ou plusieurs composés vinylo aromatiques qui peuvent être ou non fonctionnalisés, branchés ou couplés.
- 15 10. Composition selon la revendication 9, caractérisée en ce que l'élastomère diénique est un copolymère de butadiène-styrène ou un coupage d'un copolymère de butadiène-styrène et d'un polybutadiène ayant plus de 90 % de liaisons cis-1,4.
- 20 11. Composition selon la revendication 10, caractérisée en ce que le copolymère de butadiène-styrène est préparé en solution et a une teneur en styrène comprise entre 20 % et 40 % en poids, une teneur en liaisons vinyliques de la partie butadiénique comprise entre 55 % et 65 %, une teneur en liaisons trans-1,4 comprise entre 20% et 25 % et une température de transition vitreuse comprise entre - 20°C et -30°C.
- 25 12. Pneumatique caractérisé en ce qu'il comprend une composition de caoutchouc à base d'un ou plusieurs élastomère(s) diéniques(s), d'une charge renforçante constituée par de l'alumine ayant une taille moyenne de particules après désagglomération aux ultrasons égale ou inférieure à 500 nm, un taux élevé de fonctions réactives de surface Al-OH, une dispersibilité élevée, une surface BET allant de 30 à 400 m<sup>2</sup>/g, et d'un agent de couplage présent en une quantité exprimée en moles par mètre carré d'alumine allant de  $10^{-7}$  à  $10^{-5}$ .
- 30 13. Pneumatique selon la revendication 12, caractérisé en ce que la composition de caoutchouc diénique entre dans la constitution de la bande de roulement et de préférence représente la totalité de celle-ci.

35

40

45

50

55



Office européen  
des brevets

# RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numero de la demande  
EP 97 10 7921

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int.Cl.6)
X	EP 0 697 432 A (BRIDGESTONE CORP) 21 Février 1996 * revendications 9,10 *	1-13	C08K3/22 B60C1/00 C08L21/00
A	EP 0 272 071 A (BICC PLC) 22 Juin 1988 * revendication 1 *	1	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.Cl.6)
			C08K
Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche <b>LA HAYE</b>		Date d'achèvement de la recherche <b>31 Juillet 1997</b>	Examinateur <b>Van Humbeeck, F</b>
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES		T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant	
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire			

EPO FORM 1503 03.92 (P04C02)